

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-113621

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/06	MR X			
C 0 8 G 18/67	N F A			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-249277

(22) 出願日 平成6年(1994)10月14日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 592222639

デー エス エム エヌ、ヴェー、
D S M N. V.
オランダ 6411 テーイー ヘールレン
ヘット オーパールーン 1

(72) 発明者 高瀬 英明

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

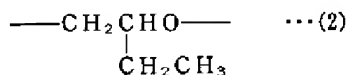
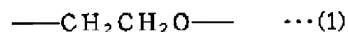
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 [I] (A) (a) 下記式 (1) および
(2)

【化1】

【効果】 引張弾性率が室温で小さくかつ低温での温度
依存性が小さい硬化物を与えると共にガラスとの密着性
および剥離性に優れる。

で示される構造を含むジオール化合物、(b) ポリイソシアネート化合物および(c) 水酸基含有(メタ) アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ) アクリレートポリマー、(B) ホモポリマーのガラス転移温度が0℃未満である(メタ) アクリレート化合物並びに(C) 重合開始剤を含有し、かつ[I I] 23℃および-40℃で測定した引張弾性率を各々x kg/mm²、y kg/mm²としたときに下記数式(I) および(I I)

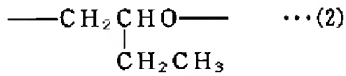
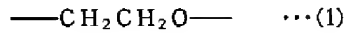
【数1】を満たす硬化物を与える液状硬化性樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [I] (A) (a) 下記式 (1) および (2)

【化 1】



で示される構造を含むジオール化合物、(b) ジイソシアネート化合物、および (c) 水酸基含有 (メタ) アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート、

(B) ホモポリマーのガラス転移温度が 0℃未満となる (メタ) アクリレート化合物、並びに

(C) 重合開始剤を含有し、かつ

[I I] 23℃および-40℃で測定した引張弾性率を各々 $x \text{ kg/mm}^2$ 、 $y \text{ kg/mm}^2$ としたときに下記数式 (I) および (I I)

【数 1】

$$x \leq 0.2 \text{ kg/mm}^2 \quad \cdots(I)$$

$$x/y \geq 1/10 \quad \cdots(II)$$

を満たす硬化物を与えることを特徴とする液状硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液状硬化性樹脂組成物に関する。より詳細には、本発明は、室温での引張弾性率が小さく、しかも室温以下の低温領域において、引張弾性率の温度依存性が極めて小さい硬化物を与える液状硬化性樹脂組成物に関する。さらには、本発明は、ガラスとの密着性と剥離性とのバランスに優れた硬化被膜を与え、その結果、特に光ファイバーの一次被覆材用として適切な液状硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】光ファイバーに用いられているガラスファイバーは、脆く損傷し易いので、保護、補強等のために紫外線 (UV) 硬化樹脂による被覆が施されている。光ファイバー被覆用樹脂の中でも一次被覆材に用いる UV 硬化樹脂は、ガラスファイバーと被覆材との界面に生ずる構造不整やマイクロベンディング等による伝送損失を防ぐため、低い引張弾性率を持つことが要求されている。さらに近年の光ケーブルの高密度化に伴ない、伝送損失をより少なくする目的で従来のものよりも一層低い引張弾性率を持つ一次被覆材が要求されると共に、光ファイバーを種々の温度条件下で伝送損失を少なく使用することが可能となるように低温においても引張弾性率の温度依存性が小さい一次被覆材が求められている。

【0003】また、光ファイバーをその末端で接続する

2

際には、被覆材を一部剥離する必要がある。そのため一次被覆材には、構造不整やマイクロベンディング等が起こらないようにガラスファイバーと適度な密着性を有するとともに、ガラスファイバーからの適度な剥離性も求められ、両特性のバランスが良好であることも要求されている。

【0004】

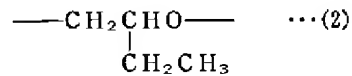
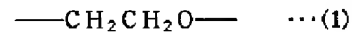
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、(イ) 引張弾性率が小さく、しかも低温領域においてその温度依存性が極めて小さく、しかも (ロ) 光ファイバー (ガラスファイバー) の被覆材として用いた場合に、硬化被膜がガラスとの適度な密着性を有し、かつ該被膜を剥離するときにガラス上に残存物が残らない程度に剥離性が良好である、硬化物を与える液状硬化性樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、

[I] (A) (a) 下記式 (1) および (2)

【化 2】



で示される構造を含むジオール化合物、(b) ジイソシアネート化合物および (c) 水酸基含有 (メタ) アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート、

(B) ホモポリマーのガラス転移温度が 0℃未満となる (メタ) アクリレート化合物並びに

(C) 重合開始剤を含有し、かつ

[I I] 23℃および-40℃で測定した引張弾性率を各々 $x \text{ kg/mm}^2$ 、 $y \text{ kg/mm}^2$ としたときに下記数式 (I) および (I I)

【数 2】

$$x \leq 0.2 \text{ kg/mm}^2 \quad \cdots(I)$$

$$x/y \geq 1/10 \quad \cdots(II)$$

を満たす硬化物を与えることを特徴とする液状硬化性樹脂組成物が提供されて、上記本発明の目的が達成される。

【0006】以下、本発明を詳述するが、それにより本発明の目的、構成、効果および利点が明らかとなろう。

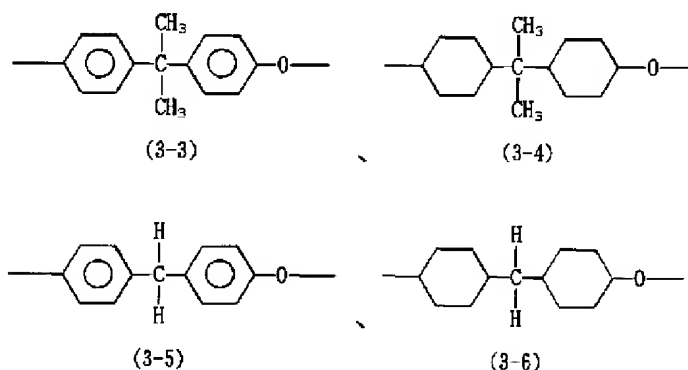
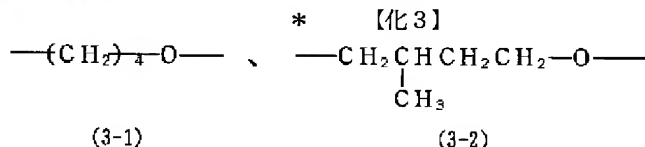
【0007】本発明の組成物を構成するウレタン (メタ) アクリレートは、前記式 (1) および (2) で示される構造を含むジオール化合物 (a) (以下「ジオール化合物 (a)」と称する)、ジイソシアネート化合物 (b) および水酸基含有 (メタ) アクリレート化合物 (以下「(メタ) アクリレート化合物 (c)」と称す

3

4

る)を反応させて得られる。

【0008】ジオール化合物(a)に含まれる前記式(1)で示される構造は、該ジオール化合物(a)中に、好ましくは2~50重量%、より好ましくは10~40重量%存在する。式(1)で示される単位がジオール化合物(a)中に上記範囲存在することにより、本発明の組成物の硬化物が耐油性および耐水性において好ましいバランスを取る。



【0012】で示される構造を本発明の目的の達成を阻むない範囲で含むことができる。これらの構造の含有量は、ジオール化合物(a)中に通常12重量%以下である。

【0013】ジオール化合物(a)の数平均分子量は、光ファイバーへ本発明の組成物を塗工するときの塗工性および該組成物の硬化物のヤング率を適切に維持する観点から、好ましくは200~10,000であり、より好ましくは1,000~5,000である。

【0014】ジオール化合物(a)は、例えばエチレンオキシドおよび1,2-ブテンオキシドを開環共重合することにより製造することができる。開環共重合は、ランダム共重合あるいはブロック共重合いずれでもよいが、ランダム共重合の方が好ましい。

【0015】ウレタン(メタ)アクリレートを得る際、ジオール化合物(a)以外のジオール化合物を併用することができる。このようなポリオール化合物として、前記式(1)および(2)で示される構造を構成単位として有しないポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール、そのほかのジオール等が挙げられる。

【0016】上記ポリエーテルジオールとしては、例えばポリエチレングリコール、1,2-ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ポリブチレングリコール、ポリイソブチレングリコール、エチレンオキシド-テトラヒドロフラン共重合体、メ

*【0009】前記式(2)で示される構造は、該ジオール化合物(a)中に、好ましくは20~98重量%、より好ましくは60~90重量%存在する。

【0010】ジオール化合物(a)は前記式(1)および(2)で示される構造以外に、例えば下記式(3-1)~(3-6)

【0011】

【化3】

チルトetraヒドロフラン-テトラヒドロフラン共重合体等が挙げられる。

【0017】前記ポリエステルジオールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタジオール等の多価アルコールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸とを反応して得られるポリエステルポリオールが挙げられる。市販品としては、ポールP-2010、3010、4010、5010、F-1010、2010、3010、PMIPA-2000、PKA-A、MPD/IPA、P-2011、MPD/TPA、L-2010、3010、A-1010、1510、2010、PNA-2000、PNOA-1010、-2010等(クラレ(株)製)が挙げられる。

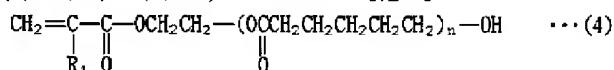
【0018】また、前記ポリカプロラクトンジオールとして、例えばε-カプロラクトンとエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペン

チルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオール等の2価のジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオール、市販品としては、ダイセル社製プラクセル205、205AL、212、212AL、220、220AL等が挙げられる。

【0019】その他のジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジシクロペンタジエンのジメチロール化物、トリシクロデカンジメタノール、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ポリジメチルシロキサンの末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ジオール等が挙げられる。これらのジオールは1種単独で使用しても二種以上を併用してもよい。

【0020】これらのジオール化合物(a)以外のジオール化合物の分子量は、数平均分子量で、通常200~10,000であり、200~5,000であるのが好ましい。ジオール化合物(a)以外のジオール化合物の使用量は生成するウレタン(メタ)アクリレートに対して20重量%以下である。

【0021】ウレタン(メタ)アクリレートを得るために用いられるジイソシアネート化合物(b)としては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-*30



【0024】(式(4)中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、nは1~15の整数、好ましくは1~4の整数を示す)で表される(メタ)アクリレートあるいはアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応により得られる化合物が挙げられる。これらの(メタ)アクリレート化合物(c)は1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。前記(メタ)アクリレート化合物(c)のうち、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0025】本発明の組成物で用いられるウレタン(メタ)アクリレートの合成は、上記のジオール化合物(a)、ポリイソシアネート化合物(b)、(メタ)アクリレート化合物(c)および必要に応じてジオール化合物(a)以外のジオール化合物を反応させることによ

*ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。これらのジイソシアネートは1種単独で使用しても二種以上を併用してもよい。

【0022】(メタ)アクリレート化合物(c)としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、下記一般式(4)

【0023】

【化4】

り達成できる。具体的には、ポリイソシアネート化合物(b)のイソシアネート基とジオール化合物(a)および他のジオール化合物の水酸基および(メタ)アクリレート化合物(c)の水酸基とを反応させることにより行われる。この反応は、例えば以下の方法により行うことができる。

- ジオール化合物(a)および他のジオール化合物、ポリイソシアネート化合物(b)並びに(メタ)アクリレート化合物(c)を一括に仕込んで反応させる方法
- ジオール化合物(a)および他のジオール化合物並びにポリイソシアネート化合物(b)を反応させ、続いて(メタ)アクリレート化合物(c)を反応させる方法
- ポリイソシアネート化合物(b)と(メタ)アクリレート化合物(c)を反応させ、続いてジオール化合物(a)および他のジオール化合物を反応させる方法
- ポリイソシアネート化合物(b)と(メタ)アクリレート化合物(c)の一部とを反応させ、続いて全ジオ

7

ール化合物 (a) および他のジオール化合物の20~80重量%を反応させ、その後残りのジオール化合物 (a) を反応させ、最後に残りの (メタ) アクリレート化合物 (c) を反応させる方法

【0026】なお、ジオール化合物 (a)、ポリイソシアネート化合物 (b) および水酸基含有 (メタ) アクリレート化合物 (c) のそれぞれの使用割合は、ジオール化合物 (a) および他のジオール化合物に含まれる水酸基1当量に対してポリイソシアネート化合物 (b) に含まれるイソシアネート基が1.1~3当量、(メタ) アクリレート化合物 (c) の水酸基が0.1~1.5当量となるようにするのが好ましい。

【0027】また、より高いガラスへの密着力を所望する場合には、上記で示した反応の際に (メタ) アクリレート化合物 (c) の一部をイソシアネートと反応し得る官能基を持ったシランカップリング剤で置き換えて使用することができる。このような目的で使用されるシランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、(メタ) アクリレート化合物 (c) の水酸基1当量に対して、好ましくはイソシアネートと反応し得る官能基が0.05~0.3当量となるような量で用いられ、より好ましくは0.05~0.15当量となるような量で使用される。

【0028】上記反応においては、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸ジノープチルスズ、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン2-メチルトリエチレンジアミン等のウレタン化触媒を反応物の総量100重量部に対して0.01~1重量部用いることができる。なお、反応は、10~90℃、特に30~80℃で行なうのが好ましい。

【0029】このようにして得られるウレタン (メタ) アクリレートの好ましい数平均分子量は、得られる硬化物の引張弾性率を低く維持し、かつ本発明の組成物の粘度を適切な水準とする観点から1,000~20,000であり、特に2,000~15,000であることが好ましい。

【0030】このようにして得られるウレタン (メタ) アクリレートの本発明の組成物における配合割合は、硬化物の破断伸びと本発明の組成物の粘度を適切な範囲とする目的から15~70重量%が好ましいが、光ファイバーに被覆する際の塗工性、硬化させた後の被覆材料の柔軟性、長期信頼性をより良好に維持する等のために20~60重量%とするのが特に好ましい。

【0031】本発明の組成物を構成する別の成分である、ホモポリマーのガラス転移点温度が0℃未満となる (メタ) アクリレート化合物 (以下「(メタ) アクリレート化合物 (d)」と称する) としては、例えばイソブ

8

チルアクリレート、トリデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリオクチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノールポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールポリプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸等が挙げられる。

【0032】また、好ましい (メタ) アクリレート化合物 (d) として、環状エーテル化合物を例えばイオン重合により開環重合させ、その活性末端をメタノール等のアルコール類で封止させて得られる高分子量のモノアルコール化合物をアルコール成分とする (メタ) アクリルエステルを挙げることができる。

【0033】上記環状エーテル化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブテンオキサイド、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン等の炭素数2~5のものを好ましく挙げることができる。これらは1種単独で、あるいは2種以上併用して用いることもできる。活性末端の封止のためのアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール等の炭素数1~2のアルコールが挙げられる。

【0034】このようにして得られる高分子量のモノアルコール化合物のポリスチレン換算重量平均分子量は、200~10,000、好ましくは500~5,000である。分子量が上記範囲であることにより、本発明の組成物の硬化物の弾性率が小さく維持されると共に組成物の取扱い性および光ファイバーへの塗布性が良好となる。

【0035】(メタ) アクリレート化合物 (d) のうち市販品としてはAIB、LA、2-MTA、ビスコート#150、#158、#192 (以上、大阪有機化学 (株) 製)、NP-4、NP-8EA、L-A、PO-A、P-200A、HOA-MS (以上、共栄社化学 (株) 製)、M101、M113、M114、M117 (以上、東亜合成化学工業 (株) 製)、KAYARAD TC110S (日本化薬 (株) 製)、M-3000-20A、M-3000-21A (第一工業製薬 (株) 製) 等が挙げられる。

【0036】以上詳述した (メタ) アクリレート化合物 (d) は、2種類以上組み合わせてもちいることができる。好ましい組み合わせとしては、ラウリルアクリレートとノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコール鎖の数平均分子量が40~300のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとポリエチレングリコール鎖の数平均分子量

が300～1,000のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート、数平均分子量が500～5,000のエチレンオキサイドとブテンオキサライドの共重合モノアルコールをアルコール成分とするアクリルエステルとラウリルアクリレートおよび数平均分子量が500～5,000のエチレンオキサイドとブテンオキサライドの共重合モノアルコールをアルコール成分とするアクリルエステルとノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレート等の各々の組合せである。これらの組み合わせは、硬化物の室温でのヤング率を低く保つことができるだけでなく、低温でのヤング率の上昇も抑えることができる。

【0037】(メタ)アクリレート化合物(d)は樹脂組成物中に10～70重量%存在することが好ましく、20～60重量%存在することがより好ましい。(メタ)アクリレート系化合物(d)が上記量存在することにより、硬化物の室温での引張弾性率および低温での引張弾性率が良好に低く維持されると共に残留未硬化物が少なく、長期信頼性という点で好ましい結果をもたらす。加えて適度な密着性ととも適度な剥離性が得られ、とりわけガラスからの剥離時にガラス上に残存物が残ることが実質的に抑制される。

【0038】また本発明の組成物は、必要に応じて(メタ)アクリレート化合物(d)に含まれない重合性希釈剤も添加することができる。この重合性希釈剤としては、分子中に(メタ)アクリロイル基もしくはビニル基を少なくとも1個有する常温で液体または固体の化合物を挙げることができる。(メタ)アクリロイル基もしくはビニル基を有する化合物は(メタ)アクリロイル基を1個有する単官能性化合物と該基を複数有する多官能性化合物があり、いずれの化合物も用いることができる。とりわけ(メタ)アクリロイル基もしくはビニル基を1個を有する単官能性化合物を用いることが好ましい。

【0039】(メタ)アクリロイル基を1個有する単官能性化合物としては、例えばt-ブチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート等を

挙げることができる。市販品としては、アローニクスM111、M5600、M5700(以上、東亜合成化学工業(株)製)、KAYARAD R629、R644(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート#155、#3700、IBXA(以上、大阪有機化学(株)製)等が挙げられる。

【0040】また、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグルコール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。市販品としては、ユビマーUV、SA1002、SA2007(以上、三菱油化(株)製)、ビスコート#700(大阪有機化学(株)製)、KAYARAD R-604、DP-CA-20、30、60、120、HX-620、D-310、330(以上、日本化薬(株)製)、アロニックスM-210、215、315、325(以上、東亜合成化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0041】これらの(メタ)アクリロイル基を有する化合物の分子量は、通常200～3,000程度の範囲である。

【0042】ビニル基を有する化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。その中でもN-ビニルピロリドンおよびN-ビニルカプロラクタムは、本発明の組成物の硬化物の密着性および該組成物の硬化性の向上に好ましい化合物である。

【0043】これらの重合性希釈剤は、本発明の組成物中に0～40重量%、特に1～20重量%存在するのが好ましい。過剰の存在は硬化物の低温における引張弾性率が上昇し、光ファイバーに被覆した場合に伝送損失が増加する。

【0044】本発明の組成物は、熱および/または放射線によって硬化される。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等を意味する。

【0045】本発明の組成物を熱硬化させる場合、通常のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば過酸化物およびアゾ化合物を挙げることができ、具体例としては、ペンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

【0046】また、本発明の組成物を、可視光、紫外線等で硬化させる場合、重合開始剤には光重合開始剤および必要に応じてさらに光増感剤が用いられる。このような光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ペンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。また、市販品としてはIRUGACURE184、651、500、907、CGI369、CGI-1700（以上、チバガイギー（株）製）、LucirineLR8728（BASF（株）製）、Darocure1116、1173（以上、メルク（株）製）、ユベクリルP36（UCB（株）製）等を挙げることができる。これらの光重合開始剤は、本発明の組成物中に0.1~10重量%配合させることが好ましい。

【0047】さらに、光増感剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等があり、市販品としてはユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB（株）製）等が挙げられる。これらの光増感剤は本発明の組成物中に5重量%以下配合させることが好ましい。

【0048】さらにまた必要に応じて添加する添加剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、老化防止剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可ぞ剤、滑剤、溶媒、フィラー、着色剤、濡れ性改良剤、塗面改良剤等がある。酸化防止剤の市販品としては、Irganox1010、1035、1076、1222（以上、チバガイギー（株）製）等が挙げられる。紫外線吸収剤の市

販品としては、Tinuvin P、234、320、326、327、328、213（以上、チバガイギー（株）製）、Sumisorb110、130、140、220、250、300、320、340、350、400（以上、住友化学工業（株）製）等が挙げられる。光安定剤の市販品としては、Tinuvin 292、144、622LD（以上、チバガイギー（株）製）、サノールLS-770、765、292、2626、1114、744（以上、三共化成工業（株）製）等が挙げられる。シランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシランが挙げられ、市販品としては、SH6062、SZ6030（以上、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）、KBE903、KBM803（以上、信越シリコン（株）製）等が挙げられる。老化防止剤の市販品としては、Antigene W、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW、GA-80（以上、住友化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0049】また本発明の組成物には、その他の添加剤としてエポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、スチレン/エチレン/ブテン/スチレンブロック共重合体、スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等のポリマーまたはオリゴマーも配合できる。

【0050】本発明の組成物は、前記各成分を常法により混合して製造することができる。このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通常100~20,000cps/25℃、好ましくは1,500~15,000cps/25℃である。

【0051】そして、本発明の組成物は、それを熱または放射線で硬化させることにより、23℃および40℃で測定したときの引張弾性率を各々 $x \text{ kg/mm}^2$ 、 $y \text{ kg/mm}^2$ としたときに前記式(I)および(I1)を満たす硬化物を与えるものである。

【0052】本発明の組成物を光ファイバーの一次被覆材として使用する際に、23℃で測定したときの硬化物の引張弾性率 $x \text{ kg/mm}^2$ が 0.2 kg/mm^2 以下であることにより、光ファイバーの伝送損失の増大の原因の一つが実質的に取り除かれることになる。そして23℃での引張弾性率 $x \text{ kg/mm}^2$ と40℃での引張弾性率 $y \text{ kg/mm}^2$ の比 x/y が1/10以上と低温領域において引張弾性率の温度依存性が小さいことにより低温領域においても光ファイバーの伝送損失の増大の原因の一つが実質的に取り除かれることになる。

【0053】特に好ましい23℃での引張弾性率 $x \text{ kg/mm}^2$ は、 $0.02 \sim 0.18 \text{ kg/mm}^2$ であり、該 $x \text{ kg/mm}^2$ と -40°C での引張弾性率 $y \text{ kg/mm}^2$ との比(x/y)は好ましくは $1/5$ 以上である。

【0054】本発明の組成物の硬化物に関して、引張弾性率を前記式(1)および(11)を満たすようにするには、ウレタン(メタ)アクリレートを調製するために用いられるジオール化合物(a)、ポリイソシアネート化合物(b)、(メタ)アクリレート化合物(c)およびその他の前述した任意成分の種類と量、(メタ)アクリレート化合物(d)の種類と量、本発明の組成物を調製するのに用いられるその他の任意成分の種類と量、重合開始剤の種類と量並びに硬化温度、放射線の種類等の硬化条件と硬化物の引張弾性率との関係を予め実験的に知ることができるので、この知見に基づき前記式(1)および(11)を満たす硬化物を得ることができる。

【0055】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において部と記述してあるのは重量部を意味する。

【0056】ウレタンアクリレートポリマー合成例1

攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート5.95部、数平均分子量4,000の、エチレンオキサイドとブテンオキサイドとの共重合体ジオール(前記式(1)で示される構造の含量=30重量%、前記式(2)で示される構造の含有=70重量%)91.30部、および添加剤として重合禁止剤である2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを攪拌しながら液温度が 10°C 以下になるまで氷冷した。液温度が 10°C 以下になったらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を $20 \sim 30^\circ\text{C}$ に制御しながら2時間攪拌した。そして、そこにヒドロキシエチルアクリレート2.65部を加え、液温度 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ にて4時間攪拌を継続し、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この方法により得られたウレタンアクリレートをUA-1とする。

【0057】ウレタンアクリレート合成例2

攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート5.95部、数平均分子量4,000の、ポリエチレンオキサイドとブテンオキサイドの共重合ジオール(前記式(1)で示される構造の含量=20重量%、前記式

(2)で示される構造の含量=80重量%)91.30部、および添加剤として重合禁止剤である2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.02部を仕込んだ。そして、これらを攪拌しながら液温度が 10°C 以下になるまで氷冷した。液温度が 10°C 以下になったらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を $20 \sim 30^\circ\text{C}$ に制御しながら2時間攪拌した。そして、そこにヒドロキシエチルアクリレート2.65部を加え、液温度 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ にて4時間攪拌を継続し、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この方法により得られたウレタンアクリレートをUA-2とする。

【0058】ウレタンアクリレート合成例3

攪拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート5.95部、数平均分子量4,000の、エチレンオキサイドとブテンオキサイドの共重合体ジオール(前記式(1)で示される構造の含量=30重量%、前記式(2)で示される構造の含量=70重量%)91.30部、および添加剤として重合禁止剤である2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.02部を仕込んだ。そしてこれらを攪拌しながら液温度が 10°C 以下になるまで氷冷した。液温度が 10°C 以下になったらジブチル錫ジラウレート0.08部を添加し、液温度を $20 \sim 30^\circ\text{C}$ に制御しながら2時間攪拌した。そして、そこに γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランを0.5部、ヒドロキシエチルアクリレート2.65部を加え、液温度 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ にて4時間攪拌を継続し、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時を反応終了とした。この方法により得られたウレタンアクリレートをUA-3とする。

【0059】実施例1~6、比較例1、2

表1に示す組成の各成分を攪拌機を備えた反応容器に仕込み、液温度を $50 \sim 60^\circ\text{C}$ に制御しながら3時間攪拌した。そしてその均一に攪拌された組成物を下記の試験に用いた。

【0060】なお、表1において、ノニルフェノールポリエチレン($n=4$)グリコールアクリレート、ノニルフェノールポリエチレン($n=7$)グリコールアクリレート、M-3000-21A、Lucirin、CGI-1700は各々以下のとおりである。

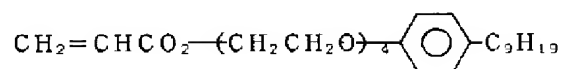
【0061】

【化5】

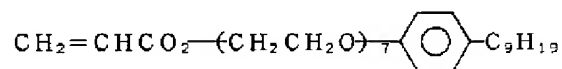
15

16

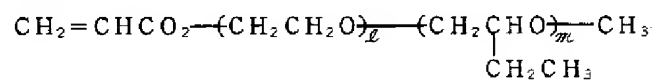
ノニルフェノールポリエチレングリコール (n=4) アクリレート:



ノニルフェノールポリエチレングリコール (n=7) アクリレート:

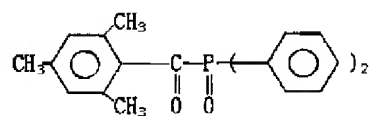


M-3000-21A:

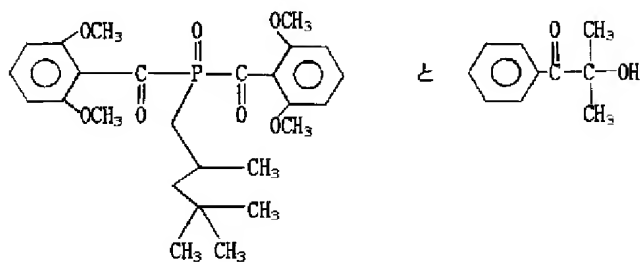


$$\ell/m=0.6\sim0.8、\quad \ell+m=45\sim55$$

Lucirin:



CGI-1700:



の25/75 (重量比) 混合物

【0062】

【表1】

表1

成分 (部)	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
(A)カンテン(メタ)アクリレート								
UA-1	50.0	-	-	-	50.0	50.0	50.0	-
UA-2	-	50.0	-	-	-	-	-	-
UA-3	-	-	50.0	50.0	-	-	-	50.0
(B)メタアクリレート化合物(d)								
ノニルフェノール ⁺ リエチレン	21.5	-	21.3	-	-	21.3	11.3	-
グリコール(n=4)アクリレート								
ノニルフェノール ⁺ リエチレン	-	21.3	20.0	21.3	-	-	-	11.3
グリコール(n=7)アクリレート								
ラウリルアクリレート	20.0	20.0	-	20.0	-	-	-	-
M-3000-21A	-	-	-	-	48.5	27.2	-	-
重合性希釈剤								
N-ビニル-2-カプロラクタム	7.0	7.0	7.0	7.0	-	-	7.0	7.0
イソボルネンアクリレート	-	-	-	-	-	-	30.0	30.0
(C)重合開始剤								
Lucirin	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5
CGI-1700	-	-	-	1.5	-	-	-	-

【0063】上記で得られた組成物を用いて下記のとおり、引張弾性率、密着性および剥離性を試験した。

【0064】(1) 引張弾性率の試験

(i) 引張弾性率試験片の作成：150ミクロン厚のアプリーターバーを用いてガラス板上に組成物を塗布し、それに空気下、1.0 J/cm²の紫外線を照射し硬化膜を得た。次いで、ガラス板上より硬化膜を剥離し、23℃、相対湿度50%で24時間状態調整し、試験片とした。

(ii) 23℃での引張弾性率(x kg/mm²)の測定：JIS K7113に従って、23℃における引張弾性率を測定した。ただし、引張速度は1 mm/minであり、2.5%歪みでの引張応力より引張弾性率を算出した。

(iii) -40℃での引張弾性率(y kg/mm²)の測定：JIS K7113に従って、-40℃における引張弾性率を測定した。ただし、引張速度は1 mm/minであり、2.5%歪みでの引張応力より引張弾性率を算出した。以上の測定結果に23℃での引張弾性率と-40℃での引張弾性率との比(x/y)を併せて表2に示した。

【0065】(2) 密着性の試験

(i) 密着性試験片の作成：150ミクロン厚のアプリーターバーを用いて石英板上に液状組成物を塗布し、それに窒素雰囲気下、0.1 J/cm²の紫外線を照射し硬化膜を作成し、これを1 cm幅に切り試験片とした。

(ii) 密着力の測定

石英板上の硬化膜を石英板の直角上方向から50 mm/minの速度で硬化膜を剥し、硬化膜1 cm幅に対する密着力(g/cm)を測定した。

【0066】(3) 剥離性の試験

(i) 剥離性試験片の作成：150ミクロン厚のアプリーターバーを用いて石英板上に液状組成物を塗布し、それに空気下、0.1 J/cm²の紫外線を照射し硬化膜を得た。

(ii) 剥離性の測定：石英板上より硬化膜を180°反対方向に50 mm/minの速度で硬化膜を剥し、石英板上に残存物が残っているかどうかを目視、および指触することにより判断した。残存物がガラス板上でいずれの方法でも確認されなかった場合を○、残存物がいずれの方法でも確認された場合を×とし、表2中に併せて列記した。

【0067】

【表2】

表2

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
23℃の引張弾性率 x[kg/mm ²]	0.07	0.06	0.07	0.06	0.08	0.06	0.07	0.06
-40℃の引張弾性率 y[kg/mm ²]	0.15	0.10	0.25	0.13	0.13	0.13	5.8	6.2
x/y	1/2	1/2	1/4	1/2	1/2	1/2	1/83	1/103
密着性(g/cm)	16	18	24	24	15	15	74	82
剥離性	○	○	○	○	○	○	×	×

【0068】

【発明の効果】本発明の液状硬化性樹脂組成物は、
(イ) 引張弾性率が小さく、しかも低温領域においてその温度依存性が極めて小さく、しかも(ロ) 光ファイバー(ガラスファイバー)の被覆材として用いた場合に、硬化被膜がガラスとの適度な密着性を有し、かつ該被膜を剥離するときにガラス上に残存物が残らない程度に剥離性が良好である、硬化物を与える。従って、本発明の組成物は、広い温度範囲で温度依存性が少なく低い弾性率を保つことの要求される光ファイバーの一次被覆材等に適した材料である。

【0069】以上詳述した本発明の液状硬化性樹脂組成物に関して好ましい態様を下記する。

1. (メタ) アクリレート化合物(d)が、炭素数2～5の環状エーテルをイオン開環重合し活性末端を炭素数1～12のアルコールで封止させて得られる数平均分子量200～10,000のモノアルコールをアルコール成分とする(メタ) アクリルエステルである液状硬化性

樹脂組成物。

2. (メタ) アクリレート化合物(d)が、ラウリルアクリレートとノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとの組合せ、ポリエチレングリコール鎖の数平均分子量が40～300のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとポリエチレングリコール鎖の数平均分子量が300～1,000のノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとの組合せ、数平均分子量が500～5,000の、エチレンオキサイドとブテンオキサイドの共重合モノアルコールをアルコール成分とするアクリルエステルとラウリルアクリレートとの組合せおよび数平均分子量が500～5,000のエチレンオキサイドとブテンオキサイドの共重合モノアルコールをアルコール成分とするアクリルエステルとノニルフェノールポリエチレングリコールアクリレートとの組合せのいずれかである液状硬化性樹脂組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 諏訪 充史

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 小宮 全

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内